

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055213

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/08

B32B 9/00

C23C 14/08

(21)Application number : 2001-105845

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.04.2001

(72)Inventor : TATSUMI SHUNPEI

(30)Priority

Priority number : 2000165293  
2000165308Priority date : 02.06.2000  
02.06.2000

Priority country : JP

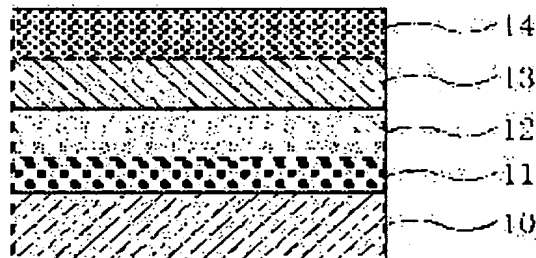
JP

## (54) HIGH REFLECTANCE MIRROR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high reflectance mirror ensuring high productivity because of a small total number of films and free from peeling and cracking.

SOLUTION: A TiO<sub>x</sub> layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), an Ag layer, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and a TiO<sub>2</sub> layer are stacked in this order on a substance to obtain the high reflectance mirror. Alternatively, an SiO<sub>x</sub> layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), a Cr layer, an Ag layer, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and a TiO<sub>2</sub> layer are stacked in this order on a substrate to obtain the high reflectance mirror.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The high reflective mirror which carries out the laminating of a TiOx layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and the TiO two-layer to this order, and changes on a substrate.

[Claim 2] Furthermore, the high reflective mirror according to claim 1 which a SiO layer is formed on TiO two-layer [ said ], and changes.

[Claim 3] The high reflective mirror according to claim 2 which has the thickness of said SiO layer in the range of 1-10nm.

[Claim 4] A high reflective mirror given in claim 1 whose reflection factor to the light of a visible region is 97% or more thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] A high reflective mirror given in claim 1 which it comes to form, without said TiOx layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer heating a substrate thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] A high reflective mirror given in claim 1 said TiOx layer, 2O3 layers of aluminum, and whose TiO two-layer thickness are  $\lambda/4$  when the design dominant wavelength is set to  $\lambda$  thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] A high reflective mirror given in claim 1 which has the thickness of said Ag layer in the range of 150-200nm thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] The high reflective mirror which carries out the laminating of a SiOx layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), Cr layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and the TiO two-layer to this order, and changes on a substrate.

[Claim 9] Furthermore, the high reflective mirror according to claim 8 which a SiO layer is formed on TiO two-layer [ said ], and changes.

[Claim 10] The high reflective mirror according to claim 9 which has the thickness of said SiO layer in the range of 1-10nm.

[Claim 11] A high reflective mirror given in claim 8 whose reflection factor to the light of a visible region is 97% or more thru/or any 1 term of 10.

[Claim 12] A high reflective mirror given in claim 8 which it comes to form, without said SiOx layer, Cr layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer heating a substrate thru/or any 1 term of 11.

[Claim 13] When the design dominant wavelength is set to  $\lambda$ , claim 8 which is  $\lambda/4$  thru/or 12 are in said SiOx layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer thickness, and they are worn, and it is a high reflective mirror given in \*\* 1 term.

[Claim 14] A high reflective mirror given in claim 8 which has the thickness of said Cr layer in the range of 10-40nm thru/or any 1 term of 13.

[Claim 15] A high reflective mirror given in claim 8 which has the thickness of said Ag layer in the range of 150-200nm thru/or any 1 term of 14.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the mirror of high reflection which employed the description of a metal membrane efficiently, there are few film totals, and its productivity is high, moreover is excellent also in adhesion and corrosion resistance, and relates to the suitable high reflective mirror for highly efficient optical instruments, such as a camera, a copying machine, and a printer, especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] As this kind of a reflecting mirror, the interlayer who consists of a metallic oxide is prepared on a substrate, the laminating of the metallic reflection film is carried out on it, and what carried out the laminating of the protective coat on this metallic reflection film is further indicated by JP,2-109003,A if needed.

[0003] On the other hand, in JP,11-64612,A, it is SiO<sub>2</sub> between a substrate layer and Ag layer. The configuration which inserted the layer is indicated. Moreover, the configuration which inserted the SiO layer between the plastic plate and the metal membrane is indicated by JP,52-40348,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, a mirror given in above-mentioned JP,2-109003,A — setting — the increase of a protective layer — reflection — a configuration — \*\* — since it needed to carry out the six or more layer laminating of a low refractive index ingredient and the high refractive index ingredient when carrying out, membrane formation took time amount, and since internal stress became entangled with the top where productivity be also low intricately, we be anxious about film degradation of decline in a reflection factor, peeling, a float, etc. by the durability test etc. Moreover, although silicon oxide and magnesium fluoride were recommended as a low refractive-index ingredient, it saw from a viewpoint of endurance or membrane formation stability, and there was a problem.

[0005] the mirror indicated by JP,11-64612,A or JP,52-40348,A on the other hand — setting — Ag layer and SiO<sub>2</sub> since the adhesion of a layer, Ag layer, and a SiO layer cannot necessarily be said to be fitness, stress is big on Ag layer — an increase — a reflecting layer — the constant temperature which attains to long duration when it deposits — the unsolved technical problem that the anxiety which a float, exfoliation, a crack, etc. produce in a constant humidity trial etc. remained occurred.

[0006] The purpose of this invention solves the trouble of the above-mentioned conventional technique, and has a high reflection factor, and a film total is to provide with the high reflective mirror excellent in the adhesion and corrosion resistance over a glass substrate or a plastic plate the top where it is few and productivity is also high.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention for attaining the above-mentioned purpose — 1 operative condition, on a substrate, a high reflective mirror [ like ] carries out the laminating of a TiOx layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and the TiO two-layer to this order, and changes.

[0008] In the high reflective mirror of the above-mentioned embodiment, a SiO layer may be further formed on TiO two-layer [ said ]. The thickness of this SiO layer is preferably formed in the range of 1-10nm. As for said TiOx layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer, forming without heating a substrate is desirable. Furthermore, when the design dominant wavelength is set to  $\lambda$ , as for said TiOx layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer thickness, being formed in  $\lambda/4$  is desirable.

[0009] Moreover, as for the thickness of Ag layer, it is desirable to be formed in the range of 150-200nm. By taking such a configuration, as for the high reflective mirror of this embodiment, 97% or more of reflection factor is obtained to the light of a visible region.

[0010] moreover, other operative conditions of this invention for attaining the above-mentioned purpose — on a substrate, a high reflective mirror [ like ] carries out the laminating of a SiOx layer ( $1 \leq x \leq 2$ ), Cr layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and the TiO two-layer to this order, and changes.

[0011] In the high reflective mirror of the above-mentioned embodiment, a SiO layer may be further formed on TiO two-layer [ said ]. The thickness of this SiO layer is preferably formed in the range of 1-10nm. As for said SiOx layer, Cr layer, Ag layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer, forming without heating a substrate is desirable. Furthermore, when the design dominant wavelength is set to  $\lambda$ , as for said SiOx layer, 2O3 layers of aluminum, and TiO two-layer thickness, being formed in  $\lambda/4$  is desirable. Moreover, as for the thickness of Cr layer, it is desirable to be formed in the range of 10-40nm. On the other hand, as for the thickness of Ag layer, it is desirable to be formed in the range of 150-200nm. By taking such a configuration, as for the high reflective mirror of this

embodiment, 97% or more of reflection factor is obtained to the light of a visible region.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the embodiment of this invention is explained to a detail based on a drawing.

[0013] Drawing 1 is the outline sectional view of the high reflective mirror of this invention showing a film configuration [ like ] the 1st operative condition. In drawing 1, a substrate 10 is the quality of the material used from the former in the optic, for example, are resin (plastics) substrates, such as a glass substrate, and a polycarbonate substrate, an acrylic substrate.

[0014] On a substrate 10, it is TiO<sub>2</sub>. The TiO<sub>x</sub> layer 11 which uses TiO etc. as a start ingredient is formed. Here, it is  $1 < x < 2$ . At the time of membrane formation, even if it performs oxygen installation, it is not necessary to carry out. This undercoating layer (under coat) strengthens the adhesion and corrosion resistance over the Ag layer 12 which forms membranes next, and the effect of the reflection factor fall in  $\lambda$  / short wavelength region about which is enough if there is four ( $\lambda$ : design dominant wavelength) grade, and we are anxious from the former hardly receives it as thickness.

[0015] The Ag layer 12 is formed on the under coat which consists of said TiO<sub>x</sub> layer 11. it is markedly alike, and although the usual resistance heating may be used, if it is made electron beam (EB) vacuum evaporatio~~no~~, to membrane formation of the Ag layer 12, membrane formation time amount will be short, and will end to it. As thickness, 150-200nm is suitable.

[0016] On said Ag layer 12, it is aluminum 2O<sub>3</sub>. A layer 13 is formed. aluminum 2O<sub>3</sub> whose number is the 3rd TiO<sub>2</sub> of the 4th layer which forms a layer 13 on this a layer 14 — the effectiveness as a protective coat — having — and — an increase — reflection — a configuration — the same work as the low refractive-index dielectric layer which can be set is carried out.

[0017] Said aluminum 2O<sub>3</sub> The layer 13 can perform a water resisting property and membrane formation strong [ for scratching ] and stabilized for the precise film as it is known from the former. A usual vacuum deposition method and the usual sputtering method are applicable to the membrane formation approach.

[0018] as mentioned above, aluminum 2O<sub>3</sub> a layer 13 top — an increase — the TiO two-layer which is a high refractive-index dielectric layer in a reflective configuration — 14 is formed. TiO<sub>2</sub> since a layer 14 can take out a high refractive index with room temperature membrane formation even if it does not perform substrate heating etc. — aluminum 2O<sub>3</sub> a layer 13 and the repeated two-layer configuration — enough — an increase — a reflection effect — it is obtained. Thus, the high reflective mirror of a very high reflection factor which employed the high reflection property of the Ag layer 12 efficiently is realizable.

[0019] Drawing 2 is the outline sectional view of the high reflective mirror of this invention showing a film configuration [ like ] the 2nd operative condition. In drawing 2, the same sign is given to the same member as drawing 1, and detailed explanation is omitted. As shown in drawing 2, the need is accepted, and it is TiO<sub>2</sub>. The SiO layer 15 may be further formed on a layer 14. As for the thickness of the SiO layer 15, it is desirable to make it thin to extent which does not affect the spectral characteristic. Thus, the mirror which was more excellent in endurance can be obtained by forming the SiO layer 15 as the maximum upper layer.

[0020] The highly efficient high reflective mirror which employed efficiently the description of the above 1st and metal membrane original which will moreover be a high reflection factor adhesion is high and satisfactory in respect of durability also in a resin substrate with substrate heating difficult for the top with very as few [ therefore ] film totals as [ 4 thru/or five layers ] where productivity is high if it depends like the 2nd operative condition can be obtained. For example, in a visible region, it has a high reflection factor of about 97% or more, and Ag quantity reflective mirror which was moreover excellent in endurance can be realized.

[0021] (Example 1) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 1 was formed. With a vacuum evaporation system, after a nitrogen blow washes the substrate 10 made from a polycarbonate, after exhausting to the pressure of  $1 \times 10^{-4}$  to  $4 \times 10^{-4}$  Pa, oxygen gas is introduced from reactant gas installation Rhine, and it adjusts to the pressure of  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-4}$  Pa, and it is TiO<sub>2</sub> by the electron gun at this degree of vacuum. It heated and the TiO<sub>x</sub> layer (at this example, it is TiO<sub>2</sub> layer) 11 of 125nm of thickness was formed. Subsequently, Ag was vapor-deposited in thickness of 150nm with EB heating, and the Ag layer 12 was formed. Then, oxygen gas is introduced like the above-mentioned, and it adjusts to the degree of vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-4}$  Pa, and is aluminum 2O<sub>3</sub> by the electron gun at this degree of vacuum. Membranes were formed to thickness  $\lambda/4$  ( $\lambda$ : design dominant wavelength), and 13 was formed 2O<sub>3</sub> layers of aluminum. besides — aluminum 2O<sub>3</sub> layer 13 the same — the same degree of vacuum — an electron gun — TiO<sub>2</sub>  $\lambda/4$  ( $\lambda$ : design dominant wavelength) membrane formation — carrying out — TiO two-layer — 14 was formed. the above-mentioned under coat and Ag film — and — an increase — all vacuum evaporatio~~no~~ of the reflective film was performed continuously, without heating a substrate. In addition, although design dominant wavelength is indicated to be  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  by this example in order to distinguish each, these are usually equal.

[0022] Thus, as the spectral characteristic of the reflection factor of the obtained high reflective mirror was shown in drawing 3, it was confirmed that it is 97% or more in a field with a wavelength of 400-700nm. In drawing 3, an axis of abscissa shows wavelength (nm) and an axis of ordinate shows a reflection factor (%).

[0023] (Example 2) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 2 was formed. On the substrate 10 made from a polycarbonate, the laminating of 13 and TiO two-layer 14 was carried out in the same procedure as an example 1 the TiO<sub>x</sub> layer (at this example, it is TiO<sub>2</sub> layer) 11, the Ag layer 12, and 2O<sub>3</sub> layers of aluminum. Furthermore, the SiO layer 15 was formed on TiO two-layer 14 at 10nm of thickness.

[0024] (Example 1 of a comparison) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 4 was formed. On the substrate 20 made from a polycarbonate, the TiOx layer (at this example of a comparison, it is TiO<sub>2</sub> layer) 21 and the Ag layer 22 were formed in the same procedure as an example 1. moreover — SiO<sub>2</sub> EB vacuum evaporatio —  $\lambda/4$  — forming membranes — SiO two-layer — 23 was formed. Furthermore, it is TiO<sub>2</sub>. The layer 24 was formed like the example 1.

[0025] examples 1 and 2 — constant temperature — the adhesion force evaluation by the reflection factor measurement after the durability test by constant humidity and the tape test was good. Moreover, abnormalities, such as KUMORI, a film crack, and film separation, were not checked for an exterior, either.

[0026] On the other hand, in the example 1 of a comparison, it separated easily between the Ag layer 22 and SiO two-layer 23 by the adhesion force test after a torture test, and it turned out that adhesion is scarce. The result of an evaluation test is collectively shown in Table 1.

[0027]

評価項目	恒温恒湿試験			
	密着力 (テープ)	クモリ	膜ワレ	膜ハガレ
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
比較例 1	×	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
比較例 2	×	○	○	×

[Table 1] Table 1

[0028] It is the outline sectional view showing the film configuration of the 3rd \*\*\*\*\* of drawing 5 and the high reflective mirror of this invention. In drawing 5, a substrate 30 is the quality of the material used from the former in the optic, for example, are resin (plastics) substrates, such as a glass substrate, and a polycarbonate substrate, an acrylic substrate.

[0029] On a substrate 30, the SiOx layer 31 which performs oxygen installation and uses SiO as a start ingredient at the time of membrane formation is formed. And the Cr layer 32 with thin thickness is formed on this. As for these undercoating layers, it is desirable to strengthen the adhesion and corrosion resistance over the Ag layer 33 which forms membranes next, and to form the SiOx layer 31 in  $\lambda/4$  ( $\lambda$ : design dominant wavelength) as thickness. The Cr layer 32 is for strengthening the adhesion over the Ag film 33, if there is, it is enough, and the effect of the reflection factor fall in a short wavelength region which is indicated by the conventional example hardly receives it. [ of them ] [ about 10-40 ]

[0030] The Ag layer 33 is formed on the undercoating layer which consists of a SiOx layer 31 and a Cr layer 32. it is markedly alike, and although the usual resistance heating may be used, if it is made electron beam (EB) vacuum evaporatio, to membrane formation of the Ag layer 33, membrane formation time amount will be short, and will end to it. As thickness, 150-200nm is suitable.

[0031] On the Ag layer 33, 34 is formed 2O3 layers of aluminum. this aluminum 2O3 the TiO two-layer which forms a layer 34 on this — 35 — the effectiveness as a protective coat — having — in addition — an increase — reflection — a configuration — the same work as the low refractive-index dielectric layer which can be set is carried out.

[0032] aluminum 2O3 The layer 34 can perform a water resisting property and membrane formation strong [ for scratching ] and stabilized for the precise film as it is known from the former. Moreover, a usual vacuum deposition method and the usual sputtering method are applicable to film formation.

[0033] aluminum 2O3 a layer 34 top — an increase — the TiO two-layer which is a high refractive-index dielectric layer in a reflective configuration — 35 is formed. TiO<sub>2</sub> since a layer 35 can take out a high refractive index with room temperature membrane formation even if it does not perform substrate heating etc. — aluminum 2O3 piling up with a layer 34 — enough — an increase — a reflection effect — it can demonstrate. Namely, aluminum 2O3 A layer 34 and TiO<sub>2</sub> By two-layer [ of a layer 35 ], the high reflective mirror which employed the high reflection property of the Ag layer 33 efficiently is realizable.

[0034] Drawing 6 is the outline sectional view of the high reflective mirror of this invention showing a film configuration [ like ] the 4th operative condition. In drawing 6, the same sign is given to the same member as drawing 5, and detailed explanation is omitted. As shown in drawing 6, the need is accepted, and it is TiO<sub>2</sub>. The SiO layer 36 may be further formed on a layer 35. As for the thickness of the SiO layer 36, it is desirable to consider as the range of 1-10nm which does not affect the spectral characteristic. Thus, the mirror which was more excellent in endurance can be obtained by forming the SiO layer 36 as the maximum upper layer.

[0035] The highly efficient high reflective mirror which employed efficiently the description of the above 3rd and metal membrane original which will moreover be a high reflection factor adhesion is high and satisfactory in respect of durability also in a resin substrate with substrate heating difficult for the top with very as few [ therefore ] film totals as [ 5 thru/or six layers ] where productivity is high if it depends like the 4th operative condition can be

obtained. For example, in a visible region, it has a high reflection factor of about 97% or more, and Ag quantity reflective mirror which was moreover excellent in endurance can be realized.

[0036] (Example 3) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 5 was formed. After the nitrogen blow washed the substrate 30 made from a polycarbonate, with the vacuum evaporation system, after exhausting to the pressure of  $1 \times 10^{-3}$  to  $3 \times 10^{-3}$  Pa, oxygen gas was introduced from reactant gas installation Rhine, and it adjusted to the pressure of  $1.06 \times 10^{-3}$  to  $2 \times 10^{-3}$  Pa, and SiO was heated by resistance heating with this degree of vacuum, and the SiO layer 31 of  $\lambda_1 / 4$  ( $\lambda_1$ : design dominant wavelength) was formed by optical thickness. Then, the Cr layer 32 was formed to 20nm of thickness with EB heating. Subsequently, Ag was vapor-deposited to 150nm of thickness with EB heating, and the Ag layer 33 was formed. Oxygen gas is introduced like the above-mentioned on it, and it adjusts to the degree of vacuum of  $1 \times 10^{-3}$  to  $2 \times 10^{-3}$  Pa, and is aluminum 2O3 by the electron gun at this degree of vacuum. Membranes were formed so that optical thickness might be set to  $\lambda_2 / 4$  ( $\lambda_2$ : design dominant wavelength), and 34 was formed 2O3 layers of aluminum. besides — aluminum2 O3 layer 34 — the same — the same degree of vacuum — an electron gun — TiO2 optical thickness is set to  $\lambda_3 / 4$  ( $\lambda_3$ : design dominant wavelength) — as — forming membranes — TiO two-layer — 35 was formed. these under coats and Ag film — and — an increase — all vacuum evaporations of the reflective film was performed continuously, without heating a substrate. In addition, although design dominant wavelength is indicated to be  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , and  $\lambda_3$  by this example in order to distinguish each, these are usually equal.

[0037] Thus, as the spectral characteristic of the reflection factor of the obtained high reflective mirror was shown in drawing 7, it was confirmed that it is 97% or more in a field with a wavelength of 400–700nm. In drawing 7, an axis of abscissa shows wavelength (nm) and an axis of ordinate shows a reflection factor (%).

[0038] (Example 4) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 6 was formed. On the substrate 30 made from a polycarbonate, the laminating of 34 and TiO two-layer 35 was carried out like the example 3 the SiO layer 31, the Cr layer 32, the Ag layer 33, and 2O3 layers of aluminum. Furthermore, the SiO layer 36 was formed on TiO two-layer 35 at 10nm of thickness.

[0039] (Example 2 of a comparison) As it was the following, the high reflective mirror of a configuration of being shown in drawing 8 was formed. The laminating of 44 and TiO two-layer 45 was carried out in the example 3 and the same procedure on the substrate 40 made from a polycarbonate SiO layers 41 other than Cr layer, the Ag layer 43, and 2O3 layers of aluminum, and the high reflective mirror which has the film configuration of four layers was manufactured.

[0040] examples 3 and 4 — constant temperature — the adhesion force evaluation by the reflection factor measurement after the durability test by constant humidity and the tape test was good. Moreover, abnormalities, such as KUMORI, a film crack, and film separation, were not checked for an exterior, either.

[0041] On the other hand, in the example 2 of a comparison, when it after [ a torture test ]—picking—took out and having been observed, a float, exfoliation, etc. separated easily between the Ag layer 43 and the SiO layer 41 by the adhesion force test violently, and it turned out that it is lacking in adhesion. The result of an evaluation test is collectively shown in previous Table 1.

[0042]

[Effect of the Invention] Thus, it has a high reflection factor and endurance and there is no possibility that a high reflection factor may fall with time amount, and also the high reflective mirror of this invention has few film totals, and is easy a production process, therefore cheap.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55213

(P2002-55213A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 2 B 5/08

G 0 2 B 5/08

A 2 H 0 4 2

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A 4 F 1 0 0

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

N 4 K 0 2 9

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-105845 (P2001-105845)

(71) 出願人 000001007

(22) 出願日 平成13年4月4日 (2001. 4. 4)

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(31) 優先権主張番号 特願2000-165293 (P2000-165293)

(72) 発明者 辰巳 俊平

(32) 優先日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

ン株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願2000-165308 (P2000-165308)

(74) 代理人 100090538

(32) 優先日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

弁理士 西山 恵三 (外1名)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

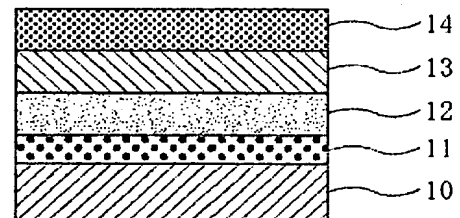
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高反射ミラー

(57) 【要約】

【課題】 高い反射率を有し、膜総数が少なくして生産性も高いうえに、剥離、クラック等が生じないようにする。

【解決手段】 基板上に、 $TiO_x$  層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、Ag 層、 $Al_2O_3$  層及び  $TiO_2$  層をこの順に積層して高反射ミラーを構成する。また、基板上に、 $SiO_x$  層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、Cr 層、Ag 層、 $Al_2O_3$  層及び  $TiO_2$  層をこの順に積層して高反射ミラーを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、 $TiO_x$ 層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層をこの順に積層して成る高反射ミラー。

【請求項2】 更に、前記 $TiO_2$ 層上に $SiO$ 層が形成されて成る請求項1記載の高反射ミラー。

【請求項3】 前記 $SiO$ 層の膜厚が、 $1 \sim 10$  nmの範囲にある請求項2記載の高反射ミラー。

【請求項4】 可視域の光に対する反射率が97%以上である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項5】 前記 $TiO_x$ 層、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層が基板を加熱することなく形成されてなる請求項1乃至4のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項6】 設計主波長を $\lambda$ としたときに、前記 $TiO_x$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層の膜厚が $\lambda/4$ である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項7】 前記 $Ag$ 層の膜厚が、 $150 \sim 200$  nmの範囲にある請求項1乃至6のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項8】 基板上に、 $SiO_x$ 層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $Cr$ 層、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層をこの順に積層して成る高反射ミラー。

【請求項9】 更に、前記 $TiO_2$ 層上に $SiO$ 層が形成されて成る請求項8記載の高反射ミラー。

【請求項10】 前記 $SiO$ 層の膜厚が、 $1 \sim 10$  nmの範囲にある請求項9記載の高反射ミラー。

【請求項11】 可視域の光に対する反射率が97%以上である請求項8乃至10のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項12】 前記 $SiO_x$ 層、 $Cr$ 層、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層が基板を加熱することなく形成されなる請求項8乃至11のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項13】 設計主波長を $\lambda$ としたときに、前記 $SiO_x$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層の膜厚が $\lambda/4$ である請求項8乃至12のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項14】 前記 $Cr$ 層の膜厚が、 $10 \sim 40$  nmの範囲にある請求項8乃至13のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【請求項15】 前記 $Ag$ 層の膜厚が、 $150 \sim 200$  nmの範囲にある請求項8乃至14のいずれか一項に記載の高反射ミラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属膜の特徴を生かした高反射のミラーであり、膜総数が少なくして生産性が高く、しかも密着性と耐腐食性にも優れており、特に、カメラ、複写機、プリンク等の高機能な光学機器に

好適な高反射ミラーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の反射鏡として、例えば特開平2-109003号公報には、基板上に金属化合物からなる中間層を設け、その上に金属反射膜を積層し、さらに必要に応じて、この金属反射膜の上に保護膜を積層したものが開示されている。

【0003】 一方、特開平11-64612号公報には下地層と $Ag$ 層の間に $SiO_2$ 層を挿入した構成が開示されている。また特開昭52-40348号公報にはプラスチック基板と金属膜との間に $SiO$ 層を挿入した構成が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の特開平2-109003号公報に記載のミラーにおいては、保護層を増反射構成とする場合に、低屈折率材料と高屈折率材料を6層以上積層することを必要としているため、成膜に時間がかかり、生産性も低い上に、内部応力が複雑に絡み合うため耐久試験等により反射率の低下や剥がれ、浮きなどの膜劣化が懸念された。また、低屈折率材料として酸化シリコンやフッ化マグネシウムを推奨しているが、耐久性や成膜安定性の観点から見て問題があった。

【0005】 一方、特開平11-64612号公報あるいは特開昭52-40348号公報に記載されたミラーにおいては、 $Ag$ 層と $SiO_2$ 層、 $Ag$ 層と $SiO$ 層との密着性は必ずしも良好とは言えないため、 $Ag$ 層の上に応力の大きな増反射層を堆積した場合、長時間に及ぶ恒温恒湿試験等において浮きや剥離、クラック等が生じる不安が残るという未解決の課題があった。

【0006】 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高い反射率を有し、膜総数が少なくして生産性も高いうえに、ガラス基板やプラスチック基板に対する密着性および耐腐食性に優れた高反射ミラーを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明の一実施態様の高反射ミラーは、基板上に、 $TiO_x$ 層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層をこの順に積層して成る。

【0008】 上記実施態様の高反射ミラーにおいては、更に、前記 $TiO_2$ 層上に $SiO$ 層を形成しても良い。この $SiO$ 層の膜厚は、好ましくは $1 \sim 10$  nmの範囲に形成される。前記 $TiO_x$ 層、 $Ag$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層は基板を加熱することなく形成することが望ましい。更に、設計主波長を $\lambda$ としたときに、前記 $TiO_x$ 層、 $Al_2O_3$ 層及び $TiO_2$ 層の膜厚は $\lambda/4$ に形成されることが望ましい。

【0009】 また、 $Ag$ 層の膜厚は、 $150 \sim 200$  nmの範囲に形成されることが望ましい。このような構成



をとることによって、本実施態様の高反射ミラーは、可視域の光に対して97%以上の反射率が得られる。

【0010】また、上記目的を達成するための本発明の他の実施態様の高反射ミラーは、基板上に、 $\text{SiO}_x$ 層 ( $1 \leq x \leq 2$ )、Cr層、Ag層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及び $\text{TiO}_2$ 層をこの順に積層して成る。

【0011】上記実施態様の高反射ミラーにおいては、更に、前記 $\text{TiO}_2$ 層上に $\text{SiO}$ 層を形成しても良い。この $\text{SiO}$ 層の膜厚は、好ましくは1~10nmの範囲に形成される。前記 $\text{SiO}_x$ 層、Cr層、Ag層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及び $\text{TiO}_2$ 層は基板を加熱することなく形成することが望ましい。更に、設計主波長を $\lambda$ としたときに、前記 $\text{SiO}_x$ 層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層及び $\text{TiO}_2$ 層の膜厚は $\lambda/4$ に形成されることが望ましい。また、Cr層の膜厚は10~40nmの範囲に形成されることが望ましい。一方、Ag層の膜厚は、150~200nmの範囲に形成されることが望ましい。このような構成をとることによって、本実施態様の高反射ミラーは、可視域の光に対して97%以上の反射率が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施態様を図面に基づいて詳細に説明する。

【0013】図1は、本発明の高反射ミラーの第1実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図1において、基板10は、光学部品において従来から利用されている材質で、例えばガラス基板や、ポリカーボネート基板、アクリル基板等の樹脂（プラスチック）基板である。

【0014】基板10上には $\text{TiO}_2$ や $\text{TiO}$ 等を出発材料とする $\text{TiO}_x$ 層11が形成されている。ここで、 $1 \leq x \leq 2$ である。成膜時には、酸素導入を行なっても、行なわなくてもよい。この下引層（アンダーコート）はこのあとに成膜するAg層12に対する密着性と耐腐食性を強化するもので、膜厚としては $\lambda/4$ （ $\lambda$ ：設計主波長）程度あれば充分であり、従来から懸念されている短波長域における反射率低下の影響はほとんど受けない。

【0015】前記 $\text{TiO}_x$ 層11からなるアンダーコートの上にはAg層12が形成される。Ag層12の成膜には、通常の抵抗加熱を用いてもよいが電子ビーム（EB）蒸着にすれば成膜時間が格段に短くて済む。膜厚としては150~200nmが適当である。

【0016】前記Ag層12上には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13が形成される。第3層である $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13は、この上に形成する第4層の $\text{TiO}_2$ 層14とともに保護膜としての効果を有し、かつ、増反射構成における低屈折率誘電体層と同様の働きをする。

【0017】前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13は、従来から知られている通り緻密な膜のため耐水性、引っ掻きにも強く、安定した成膜を行なうことができる。成膜方法には通常の真空蒸着法やスパッタリング法が適用できる。

【0018】前述のように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13上には増反射構成における高屈折率誘電体層である $\text{TiO}_2$ 層14が形成される。 $\text{TiO}_2$ 層14は、基板加熱等を行なわなくても室温成膜で高屈折率を出せるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13と重ねた2層構成で十分に増反射効果が得られる。このようにして、Ag層12の高反射特性を生かした極めて高反射率の高反射ミラーを実現できる。

【0019】図2は、本発明の高反射ミラーの第2実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図2において、図1と同一の部材には同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図2に示すように、必要に応じて、 $\text{TiO}_2$ 層14上に更に $\text{SiO}$ 層15を形成しても良い。 $\text{SiO}$ 層15の膜厚は、分光特性に影響を与えない程度に薄くすることが望ましい。このように、最上層として $\text{SiO}$ 層15を形成することによって、より耐久性に優れたミラーを得ることができる。

【0020】上記の第1及び第2実施態様によれば、膜総数が4ないし5層と非常に少なく、従って生産性が高い上に、基板加熱の困難な樹脂基板においても密着性が高く、耐久面で問題なく、しかも、高反射率である金属膜本来の特徴を生かした高機能な高反射ミラーを得ることができる。例えば、可視域においてはほぼ97%以上という高い反射率を有し、しかも耐久性に優れたAg高反射ミラーを実現できる。

【0021】（実施例1）以下のようにして、図1に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板10を窒素ブローにより洗浄した後、真空蒸着装置により、 $1 \times 10^{-4}$ Paの圧力まで排気したうえで、反応ガス導入ラインから酸素ガスを導入して $1 \times 10^{-2}$ Paの圧力に調整し、この真空中で電子銃により $\text{TiO}_2$ を加熱して膜厚125nmの $\text{TiO}_x$ 層（本実施例では $\text{TiO}_2$ 層）11を成膜した。次いで、AgをEB加熱により厚さ150nmに蒸着しAg層12を成膜した。続いて、前述と同様に酸素ガスを導入して $1 \times 10^{-2}$ Paの真空中に調整し、この真空中で電子銃により $\text{Al}_2\text{O}_3$ を厚さ $\lambda_1/4$ （ $\lambda_1$ ：設計主波長）に成膜し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13を形成した。この上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層13と同様に、同じ真空中で電子銃により $\text{TiO}_2$ を $\lambda_2/4$ （ $\lambda_2$ ：設計主波長）成膜し、 $\text{TiO}_2$ 層14を形成した。上記のアンダーコート、Ag膜および増反射膜の蒸着はすべて基板を加熱することなく連続的に行なわれた。なお本実施例では、それぞれを区別するため、設計主波長を $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ と記載しているが、通常これらは等しい。

【0022】このようにして得られた高反射ミラーの反射率の分光特性は、図3に示すように、波長400~700nmの領域で97%以上であることが確かめられた。図3において、横軸は波長（nm）、縦軸は反射率（%）を示す。

【0023】（実施例2）以下のようにして、図2に示

す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板10上に、実施例1と同様の手順で、 $TiO_x$ 層（本実施例では $TiO_2$ 層）11、 $Ag$ 層12、 $Al_2O_3$ 層13及び $TiO_2$ 層14を積層した。更に、 $TiO_2$ 層14上に $SiO$ 層15を膜厚10nmに成膜した。

【0024】（比較例1）以下のようにして、図4に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板20上に、実施例1と同様の手順で $TiO_x$ 層（本比較例では $TiO_2$ 層）21及び $Ag$ 層22を形成した。その上に $SiO_2$ をEB蒸着により $\lambda_1/4$ 成膜し、 $SiO_2$ 層23を形成した。さらに $TiO_2$ 層24

の成膜を実施例1と同様に行なった。

【0025】実施例1、2とも恒温恒湿による耐久試験後の反射率測定、テープテストによる密着力評価とも良好であった。また、外観上もクモリ、膜ワレ、膜ハガレ等の異常も確認されなかった。

【0026】一方、比較例1では、耐久テスト後の密着力テストにより $Ag$ 層22と $SiO_2$ 層23間で容易に剥がれ、密着性に乏しいことがわかった。評価テストの結果を表1にまとめて示す。

【0027】

【表1】表1

評価項目	恒温恒湿試験			
	密着力（テープ）	クモリ	膜ワレ	膜ハガレ
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
比較例1	×	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
比較例2	×	○	○	×

【0028】図5、本発明の高反射ミラーの第3施態様の膜構成を示す概略断面図である。図5において、基板30は、光学部品において従来から利用されている材質で、例えばガラス基板や、ポリカーボネート基板、アクリル基板等の樹脂（プラスチック）基板である。

【0029】基板30上には、J成膜時に酸素導入を行ない $SiO$ を出発材料とする $SiO_x$ 層31が形成される。そして、この上に膜厚が薄い $Cr$ 層32が形成される。これらの下引層はこのあとに成膜する $Ag$ 層33に対する密着性及び耐腐食性を強化するもので、膜厚としては $SiO_x$ 層31が $\lambda/4$ （ $\lambda$ ：設計主波長）に形成されるのが望ましい。 $Cr$ 層32は、 $Ag$ 膜33に対する密着性を強化するためのもので、10～40nm程度あれば充分であり、従来例に記載されているような短波長域における反射率低下の影響はほとんど受けない。

【0030】 $SiO_x$ 層31と $Cr$ 層32からなる下引層の上には、 $Ag$ 層33が形成される。 $Ag$ 層33の成膜には、通常の抵抗加熱を用いてもよいが電子ビーム（EB）蒸着にすれば成膜時間が格段に短くて済む。膜厚としては150～200nmが適当である。

【0031】 $Ag$ 層33上には $Al_2O_3$ 層34が形成される。この $Al_2O_3$ 層34は、この上に形成する $TiO_2$ 層35とともに保護膜としての効果をもち、加えて、増反射構成における低屈折率誘電体層と同様の働きをする。

【0032】 $Al_2O_3$ 層34は従来から知られている通り緻密な膜のため、耐水性、引っ掻きにも強く、安定した成膜を行なうことができる。また、膜形成には通常

の真空蒸着法やスパッタリング法が適用できる。

【0033】 $Al_2O_3$ 層34上には増反射構成における高屈折率誘電体層である $TiO_2$ 層35が形成される。 $TiO_2$ 層35は、基板加熱等を行なわなくても室温成膜で高屈折率を出せるため、 $Al_2O_3$ 層34と重ねることで充分増反射効果を発揮できる。すなわち、 $Al_2O_3$ 層34と $TiO_2$ 層35の2層で、 $Ag$ 層33の高反射特性を生かした高反射ミラーを実現できる。

【0034】図6は、本発明の高反射ミラーの第4実施態様の膜構成を示す概略断面図である。図6において、図5と同一の部材には同一の符号を付し、詳細な説明は省略する。図6に示すように、必要に応じて、 $TiO_2$ 層35上に更に $SiO$ 層36を形成しても良い。 $SiO$ 層36の膜厚は、分光特性に影響を与えない1～10nmの範囲とすることが望ましい。このように、最上層として $SiO$ 層36を形成することによって、より耐久性に優れたミラーを得ることができる。

【0035】上記の第3及び第4実施態様によれば、膜総数が5ないし6層と非常に少なく、従って生産性が高い上に、基板加熱の困難な樹脂基板においても密着性が高く、耐久面で問題なく、しかも、高反射率である金属膜本来の特徴を生かした高機能な高反射ミラーを得ることができる。例えば、可視域においてほぼ97%以上という高い反射率を有し、しかも耐久性に優れた $Ag$ 高反射ミラーを実現できる。

【0036】（実施例3）以下のようにして、図5に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30を窒素ブローにより洗浄した後、真空蒸着装

置により、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の圧力まで排気したうえで、反応ガス導入ラインから酸素ガスを導入して、 $1.06 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の圧力に調整し、この真空度で抵抗加熱によりSiOを加熱して光学膜厚が $\lambda_1 / 4$  ( $\lambda_1$ :設計主波長)のSiO層31を形成した。続いてCr層32をEB加熱により膜厚20nmに成膜した。次いで、AgをEB加熱により膜厚150nmに蒸着し、Ag層33を形成した。その上に前述と同様に酸素ガスを導入して $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空度に調整し、この真空度で電子銃により $\text{Al}_2\text{O}_3$ を光学膜厚が $\lambda_2 / 4$  ( $\lambda_2$ :設計主波長)となるように成膜し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層34を形成した。この上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層34と同様に、同じ真空度で電子銃により $\text{TiO}_2$ を光学膜厚が $\lambda_3 / 4$  ( $\lambda_3$ :設計主波長)となるように成膜し、 $\text{TiO}_2$ 層35を形成した。これらのアンダーコート、Ag膜および増反射膜の蒸着はすべて基板を加熱することなく連続的に行なわれた。なお本実施例では、それぞれを区別するため、設計主波長を $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ と記載しているが、通常これらは等しい。

【0037】このようにして得られた高反射ミラーの反射率の分光特性は、図7に示すように、波長400~700nmの領域で97%以上であることが確かめられた。図7において、横軸は波長(nm)、縦軸は反射率(%)を示す。

【0038】(実施例4)以下のようにして、図6に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板30上に、実施例3と同様にSiO層31、Cr層32、Ag層33、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層34及び $\text{TiO}_2$ 層35を積層した。更に、 $\text{TiO}_2$ 層35上にSiO層36を膜厚10nmに成膜した。

【0039】(比較例2)以下のようにして、図8に示す構成の高反射ミラーを形成した。ポリカーボネート製の基板40上に実施例3と同様の手順でCr層以外のSiO層41、Ag層43、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層44及び $\text{TiO}_2$ 層45を積層し、4層の膜構成を有する高反射ミラーを製作した。

【0040】実施例3、4とも恒温恒湿による耐久試験後の反射率測定、テープテストによる密着力評価とも良

好であった。また、外観上もクモリ、膜ワレ、膜ハガレ等の異常も確認されなかった。

【0041】一方、比較例2では、耐久テスト後取り出して観察したところ、浮き、剥離等が激しく密着力テストによりAg層43とSiO層41間で容易に剥がれ、密着性に乏しいことがわかった。評価テストの結果を先の表1にまとめて示す。

【0042】

【発明の効果】このように本発明の高反射ミラーは、高い反射率、耐久性を有し、高反射率が時間とともに低下するおそれがないうえに、膜総数が少なくて製造工程が簡単であり、従って安価である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高反射ミラーの第1実施態様を示す概略断面図である。

【図2】本発明の高反射ミラーの第2実施態様を示す概略断面図である。

【図3】実施例1の高反射ミラーにおける反射率の分光特性を示すグラフである。

【図4】比較例1の高反射ミラーの構成を示す概略断面図である。

【図5】本発明の高反射ミラーの第3実施態様を示す概略断面図である。

【図6】本発明の高反射ミラーの第4実施態様を示す概略断面図である。

【図7】実施例3の高反射ミラーにおける反射率の分光特性を示すグラフである。

【図8】比較例2の高反射ミラーの構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

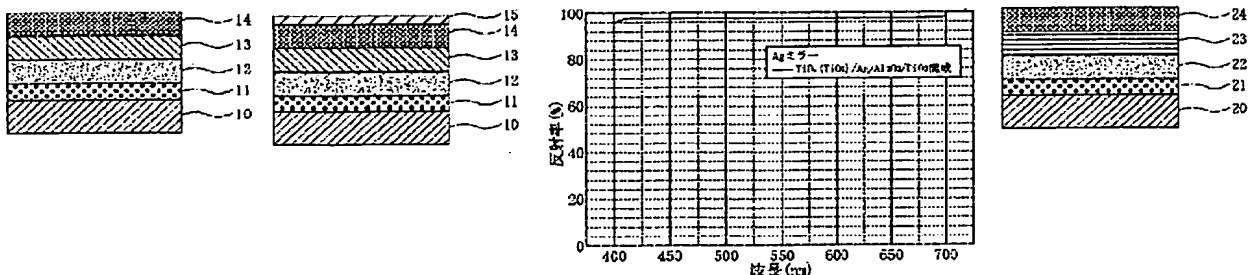
- 10、30 基板
- 11  $\text{TiO}_x$ 層
- 12、33 Ag層
- 13、34  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層
- 14、35  $\text{TiO}_2$ 層
- 15、36 SiO層
- 31  $\text{SiO}_x$ 層
- 32 Cr層

【図1】

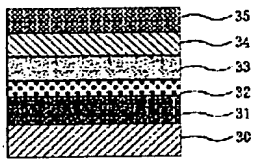
【図2】

【図3】

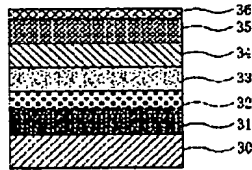
【図4】



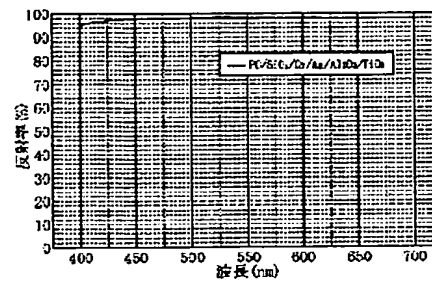
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 DA04 DA09 DA15 DA18  
 4F100 AA19D AA20E AA21B AA21E  
 AB13C AB24C AK45A AT00A  
 BA10A BA10E EH66 GB90  
 JB02 JL02 JL11 JN06  
 4K029 AA11 BA04 BA07 BA44 BA46  
 BA48 BB02 BC07 BD09 CA02  
 DB21 EA01 FA04